

AN 1999:228022 CAPLUS
 DN 130:298041
 ED Entered STN: 13 Apr 1999
 TI Modified epoxy resin-based coating
 compositions
 IN Noda, Sumio; Hirata, Nobuto
 PA Kansai Paint Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09D163-00
 ICS C08F283-10; C08G059-14; C08G059-44; C09D151-08
 CC 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11092711	A2	19990406	JP 1998-206042	19980722
PRAI	JP 1997-196262	A	19970723		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 11092711	ICM	C09D163-00
	ICS	C08F283-10; C08G059-14; C08G059-44; C09D151-08

AB Title coating compns. are soluble in mineral spirits; provide coatings with good adhesion and corrosion and impact resistance when applied to a sealing material, and comprise (A) a modified epoxy resin, a curing agent for the epoxy resin, and a petroleum solvent. The modified epoxy resin is selected from (1) reaction products of an epoxy resin with a carboxy-containing acrylic resin, (2) reaction products of an epoxy resin with an anhydride group-containing acrylic resin, and (3) epoxy resins grafted or copolymd. with unsatd. monomers. The curing agent is selected from dimer acid-modified polyamide resins and/or ketaminated dimer acid-modified polyamide resins.

ST coating acrylic epoxy
 IT Fatty acids, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (C18-unsatd., dimers and trimers, reaction products with epoxy resins; modified epoxy resin-based coating compns.)

IT Epoxy resins, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (acrylic, sealing material; modified epoxy resin-based coating compns.)

IT Coating materials
 (anticorrosive; modified epoxy resin-based coating compns.)

IT Fatty acids, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses) (dimer acids, C18, and trimers, reaction products with epoxy resins; modified epoxy resin-based coating compns.)

IT Coating materials
 (impact-resistant; modified epoxy resin-based coating compns.)

IT Polysiloxanes, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (sealing material, Hamatight Silicone 70; modified

epoxy resin-based coating compns.)

IT 25154-52-3DP, Nonylphenol, reaction products with epoxy
resins 222989-83-5DP, reaction products
222989-85-7DP, reaction products 222989-87-9DP,
reaction products 222989-89-1P
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM
(Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(modified epoxy resin-based coating
compns.)

IT 223382-35-2, G 5B221 223382-53-4, S 8022
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(modified epoxy resin-based coating
compns.)

IT 436099-24-0, Hamatite Super II
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(modified epoxy resin-based coating
compns.)

IT 131462-83-4, Hamatight SC 500 131462-84-5, Hamatight UH 30
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(sealing material; modified epoxy resin
-based coating compns.)

DERWENT-ACC-NO: 1999-283743

DERWENT-WEEK: 199927

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating composition- comprises at least one modified epoxy! resin, curing agent and petroleum solvent

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI PAINT CO LTD[KAPA]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0196262 (July 23, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 11092711 A	April 6, 1999	N/A	009	C09D 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11092711A	N/A	1998JP0206042	July 22, 1998

INT-CL (IPC): C08F283/10, C08G059/14, C08G059/44, C09D151/08, C09D163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11092711A

BASIC-ABSTRACT:

A coating compsn. contg. (A)at least one modified epoxy resin of (a-1)modified epoxy resin obtd. by reacting an epoxy resin and a carboxyl gp.-contg. acrylic resin, (a-2)modified epoxy resins obtd. by reacting an epoxy resin and an acid anhydride gp.-contg. acrylic resin and (a-3)modified epoxy resins obtd. by graft-polymerising or copolymerising an epoxy resin with a polymerisable unsatd. monomer., (B)a curative for the modified epoxy resin and (C)a petroleum solvent as essential components is new.

ADVANTAGE - The coating compsns. can be dissolved into low pollution petroleum solvents with a high flashing point and a high b.pt. such as mineral spirit, don't deteriorate application environment, have excellent application workability, don't dissolve or swell old coats, when recoated, and can give coats with excellent adhesion, bleed stain prevention properties and corrosion and impact resistance, when applied to sealing material surfaces.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COATING COMPOSITION COMPRISE ONE MODIFIED POLYEPOXIDE RESIN CURE AGENT PETROL SOLVENT

DERWENT-CLASS: A21 A82 G02

CPI-CODES: A05-A01E4; A08-D01; A08-S02; A10-E07; A12-B01L; G02-A02G;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G1570*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D69 D73 D83
F47 7A ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32
D50 D76 D93 F32 F30 ; H0022 H0011 ; P0464*R D01 D22 D42 F47 ; P1898*R
P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76 F34 F47 ; H0226 ; M9999 M2017
; M9999 M2073 ; L9999 L2391 ; L9999 L2017 ; L9999 L2073 ; S9999
S1627 S1605 ; P0475

Polymer Index [1.2]

018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58
D76 D88 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53
D58 D60 D83 F36 F35 ; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10

PAT-NO: JP411092711A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11092711 A
TITLE: PAINT COMPOSITION
PUBN-DATE: April 6, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NODA, SUMIO	N/A
HIRATA, NOBUHITO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANSAI PAINT CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10206042

APPL-DATE: July 22, 1998

PRIORITY-DATA: 09196262 (July 23, 1997)

INT-CL (IPC): C09D163/00, C08F283/10 , C08G059/14 , C08G059/44 , C09D151/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating film showing excellent adherence, bleeding stain resistance and impact resistance by making a paint composition contain a modified epoxy resin, a hardening agent for a modified epoxy resin and a petroleum solvent.

SOLUTION: A paint composition comprises not less than one of modified epoxy resins, a hardening agent for the modified epoxy resins having an active hydrogen equivalent of 150-300 such as an dimer acid-modified and/or a ketiminized dimer acid-modified polyamide resin, etc., and a petroleum solvent having an ignition point of not less than 40°C such as naphtha, etc. Three modified epoxy resins are a reaction product from an epoxy resin having not less than 2 epoxy groups and an average epoxy equivalent of 150-1,000 and a carboxylic group-containing acrylic resin having a weight average molecular weight of 3,000-50,000 and an acid value of resin of 3-300 mgKOH/g, a reaction product from an epoxy resin and an acid anhydride group-containing acrylic resin having a weight average molecular weight of 3,000-50,000 and an acid value of resin of 3-300 mgKOH/g and a reaction product obtained by grafting or copolymerizing a polymerizable unsaturated monomer on an epoxy resin.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92711

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

C 0 8 F 283/10

C 0 8 F 283/10

C 0 8 G 59/14

C 0 8 G 59/14

59/44

59/44

C 0 9 D 151/08

C 0 9 D 151/08

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-206042

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月22日

(31) 優先権主張番号 特願平9-196262

(32) 優先日 平 9 (1997) 7月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 野田 純生

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 平田 信人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 ミネラルスピリット等の高引火点石油系溶剤に可溶で、かつシーリング材に塗布した場合の密着性、耐食性、耐衝撃性等に優れた塗膜が得られる塗料組成物を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂(a-1)、エポキシ樹脂と酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂(a-2)及びエポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト重合又は共重合させてなる変性エポキシ樹脂(a-3)から選ばれる少なくとも1種の変性エポキシ樹脂、(B) 該変性エポキシ樹脂用硬化剤、及び(C) 石油系溶剤を必須成分として含有することを特徴とする塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂(a-1)、エポキシ樹脂と酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂(a-2)及びエポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト重合又は共重合させてなる変性エポキシ樹脂(a-3)から選ばれる少なくとも1種の変性エポキシ樹脂、

(B) 該変性エポキシ樹脂用硬化剤、及び

(C) 石油系溶剤

を必須成分として含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】前記変性エポキシ樹脂(a-1)乃至(a-3)の製造に用いるエポキシ樹脂が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、かつ平均エポキシ当量が約150~約1,000の範囲内である請求項1記載の組成物。

【請求項3】前記変性エポキシ樹脂(a-1)の製造に用いるカルボキシル基含有アクリル樹脂が、重量平均分子量3,000~50,000の範囲内、樹脂酸価3~300mg KOH/gの範囲内である請求項1記載の組成物。

【請求項4】前記変性エポキシ樹脂(a-1)が、エポキシ樹脂のエポキシ基とカルボキシル基含有アクリル樹脂のカルボキシル基との当量比が1:0.05~1:0.5の範囲内となる割合で反応せしめて得られる反応生成物である請求項1記載の組成物。

【請求項5】前記変性エポキシ樹脂(a-2)の製造に用いる酸無水基含有アクリル樹脂が、重量平均分子量3,000~50,000の範囲内、樹脂全酸価3~300mg KOH/gの範囲内である請求項1記載の組成物。

【請求項6】前記変性エポキシ樹脂(a-2)が、エポキシ樹脂のエポキシ基と酸無水基含有アクリル樹脂の酸無水基との当量比が1:0.02~1:0.2の範囲内となる割合で反応せしめて得られる反応生成物である請求項1記載の組成物。

【請求項7】前記変性エポキシ樹脂(a-3)が、エポキシ樹脂100重量部に対して重合性不飽和モノマーが10~2,000重量部の範囲内となる割合で反応せしめて得られる反応生成物である請求項1記載の組成物。

【請求項8】前記変性エポキシ樹脂用硬化剤(B)の活性水素当量が150~300の範囲内である請求項1記載の組成物。

【請求項9】前記変性エポキシ樹脂用硬化剤(B)が、ダイマー酸変性ポリアミド樹脂及び/又はケチミン化ダイマー酸変性ポリアミド樹脂である請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規にして有用な塗料組成物に関し、詳細にはミネラルスピリット等の高引火点石油系溶剤に可溶で、かつシーリング材面に塗布した場合の密着性やブリード汚れ防止性、耐衝撃性等に優れた塗膜が得られる塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】従来より、エポキシ樹脂は耐食性、密着性、耐薬品性等に優れているため防食塗料用樹脂として広く使用されている。このような従来のエポキシ樹脂を有機溶剤希釈型塗料に使用する場合、一般には、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等に代表される低引火点、低沸点で有害性の強い有機溶剤に溶解させて塗料化に供さなければならず、塗装時の安全性や環境保全の観点から非常に問題であった。

【0003】また、従来のエポキシ樹脂を用いた塗料は、上記溶剤を含有するため、補修用塗料として旧塗膜に塗り重ねた場合、旧塗膜を溶解もしくは膨潤させ、リフティング等の塗膜欠陥を生じたり、更に、シーリング材上に塗布した場合、密着性に劣るという問題があった。

【0004】これに対して、希釈溶剤として高引火点、高沸点及び低公害性であるミネラルスピリット等の石油系溶剤を使用することが考えられるが、従来のエポキシ樹脂はミネラルスピリット等の石油系溶剤にはほとんど溶解しないものであった。

【0005】これらの問題に対し、エポキシ樹脂をミネラルスピリット可溶とする方法として、エポキシ樹脂に脂肪族モノカルボン酸やジイソシアネート化合物、アルキルフェノール類を反応させて変性することが提案されている(例えば、特開平3-115318号、特開平4-39320号公報)。該方法によればエポキシ樹脂をミネラルスピリットに溶解することができるが、シーリング材に対する密着性に劣るという不具合があった。

【0006】シーリング材は、建築物を構成するものとして多用される各種PC板、窯業系建材、金属系建材等の継ぎの部分(目地部分)に、主として雨水からの防水と、外部から加わる応力による建築物のムーブメント/建材の膨脹収縮の吸収を目的にほとんどが現場施工で打設されている。シーリング材と建材の表面に化粧塗材を塗り付けてシーリング材が打設された目地部分を覆い隠し、一体感のある大壁の如くに仕上げる工法は、継ぎ目が無く美観的に優れた印象を与えるため、頻繁に行なわれている。

【0007】しかしながら、このような目地部分は、シーリング材の組成によって化粧塗材とシーリング材との間の付着不良による剥離、可塑化成分の滲み出しによる汚れ汚染、シーリング材の高弾性に追従できないことによる化粧塗材のクラック等の事故例が多く、そのため、化粧塗材を高弾性を有する物に変更したり、シーリング

材の表面に網状シートを積層してからバテ材を塗り付けるかあるいはシーリング材の表面にセメント系フィラーを塗り付けた後化粧塗り仕上げを施していた。採用されるシーリング材によっては、しみ出し汚れの防止と化粧塗材との層間付着性の確保を目的として、シーリング材メーカーの指定するプライマーを予め塗布してから化粧塗り仕上げを施していた。

【0008】しかしながら、上述の従来の工法においては、高弾性の化粧塗材を用いる場合には表面の耐汚染性が劣ること、網状シートやセメント系フィラーを用いる場合には化粧塗り仕上げの仕上がり外観が著しく低下すること、指定プライマーを用いる場合にはシーリング材の種類に応じて品揃えが必要であり、また経年後の塗り替え時には履歴が分からなくなっている場合が極めて多く、施工業者への負担が多いこと等の問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、上記の現状に鑑み、ミネラルスピリット等の石油系溶剤に可溶なエポキシ樹脂を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の変性エポキシ樹脂がミネラルスピリット等の石油系溶剤に可溶であるだけでなく、シーリング材プライマーとしての適性を実現し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。しかして、本発明によると、(A)エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂(a-1)、エポキシ樹脂と酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂(a-2)及びエポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト重合又は共重合させてなる変性エポキシ樹脂(a-3)から選ばれる少なくとも1種の変性エポキシ樹脂、(B)該変性エポキシ樹脂用硬化剤、及び(C)石油系溶剤を必須成分として含有することを特徴とする塗料組成物が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の塗料組成物について以下に説明する。

【0011】本発明の塗料組成物は、特定の変性エポキシ樹脂(A)と、該変性エポキシ樹脂用硬化剤(B)と、石油系溶剤(C)とを必須成分として含有することを特徴とするものである。

【0012】変性エポキシ樹脂(A)：本発明に用いる変性エポキシ樹脂(A)は、下記(a-1)乃至(a-3)から選ばれる少なくとも1種の変性エポキシ樹脂である。

【0013】(a-1)エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂：変性エポキシ樹脂(a-1)は、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂である。

【0014】上記エポキシ樹脂は1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、かつ平均エポキシ当量が約150～

約1,000の範囲内、好ましくは約150～約500の範囲内のエポキシ樹脂である。該エポキシ樹脂のエポキシ当量が約1,000を越えると得られる変性エポキシ樹脂のミネラルスピリットに対する溶解性が低下し、かつ硬化性が低下するので好ましくない。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、上記エポキシ樹脂を二塩基酸等で変性したエポキシエステル樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂等を挙げることができ、具体的にはDER-331J(ダウケミカル社製)、EPON#828、834、806H(油化シェル社製)、GY#260(旭チバ社製)、エボミックR#140P(三井石油化学工業社製)、エボトートYD128(東都化成社製)、ERL-4221、4229(ユニオンカーバイド社製)、デナコールEX-830(長瀬化成工業社製)等の市販品を使用することができる。尚、エポキシ樹脂は平均エポキシ当量が約150～約1,000の範囲内のものがよいとしたが、例えばエポキシ当量約1,500前後のエポキシ樹脂を併用しても、全体として平均エポキシ当量が約150～約1,000の範囲内のエポキシ樹脂の混合物であれば使用可能である。上記カルボキシル基含有アクリル樹脂は、通常、重量平均分子量が3,000～50,000の範囲内、好ましくは5,000～20,000の範囲内、樹脂酸価が3～300mgKOH/gの範囲内、好ましくは10～100mgKOH/gの範囲内のものである。該カルボキシル基含有アクリル樹脂の重量平均分子量が3,000未満であると硬化塗膜の加工性が不良となり、逆に50,000を越えると塗料の粘度が高くなるのでいずれも好ましくない。また、該カルボキシル基含有アクリル樹脂の樹脂酸価が3mgKOH/g未満であると得られる変性エポキシ樹脂のミネラルスピリットに対する溶解性が低下し、逆に300mgKOH/gを越えると塗料の粘度が高くなるのでいずれも好ましくない。

【0015】該カルボキシル基含有アクリル樹脂は、カルボキシル基を有するビニルモノマー及びその他のビニルモノマーを常法により共重合させることによって容易に得ることができる。

【0016】カルボキシル基を有するビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、5-カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0017】その他のビニルモノマーとしては、例えば、水酸基を有するビニルモノマー；(メタ)アクリル酸エステル類；ビニルエーテル及びアリールエーテル；オレフィン系化合物及びジエン化合物；炭化水素環含有

不飽和単量体；含窒素不飽和単量体；加水分解性アルコキシシリル基含有モノマー；エポキシ基含有モノマー等を挙げることができる。

【0018】水酸基を有するビニルモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールと（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸とのモノエステル；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有不飽和モノマーとのモノエーテル；無水マレイン酸や無水イタコン酸のような酸無水基含有不飽和化合物と、エチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類とのモノエステル化合物又はジエステル化合物；ヒドロキシエチルビニルエーテルのようなヒドロキシアルキルビニルエーテル類；アリルアルコール等；2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート； α 、 β -不飽和カルボン酸と、カージュラE10（シェル石油化学（株）製、商品名）や α -オレフィンエポキシドのようなモノエポキシ化合物との付加物；グリシジル（メタ）アクリレートと酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸、脂肪酸類のような塩基酸との付加物；上記水酸基含有モノマーとラクトン類（例えば ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン）との付加物等を挙げることができる。

【0019】（メタ）アクリル酸エステル類の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル等が挙げられる。

【0020】ビニルエーテル及びアリールエーテルとしては、例えば、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ベンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等の鎖状アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、トリビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類、ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル等のアラルキルビニルエーテル類；アリルグリシジルエーテル、アリルエチルエーテル等のアリルエーテル類等が挙げられる。

【0021】オレフィン系化合物及びジエン化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【0022】炭化水素環含有不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、フェニルプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート、p-tert-ブチル安息香酸と（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとのエステル化合物、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0023】含窒素不飽和単量体としては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジン等の芳香族含窒素モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ニトリル；アリルアミン等が挙げられる。

【0024】加水分解性アルコキシシリル基含有モノマーとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラ

ン、 α -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0025】エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0026】共重合手法は、一般的なビニルモノマーの重合法を用いることができるが、汎用性やコスト等を考慮して、有機溶剤中における溶液型ラジカル重合法が最も適している。即ち、ミネラルスピリット等の石油系溶剤中でアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシサイド等の重合開始剤の存在下、60～150℃程度の範囲内で共重合反応を行なうことによって、容易に目的の重合体を得ることができる。

【0027】本発明において、前記エポキシ樹脂及び上記カルボキシル基含有アクリル樹脂とを反応させて変性エポキシ樹脂（a-1）を得るには、該エポキシ樹脂及び該カルボキシル基含有アクリル樹脂を、エポキシ樹脂のエポキシ基とカルボキシル基含有アクリル樹脂のカルボキシル基との当量比が1：0.05～1：0.5の範囲内となる割合で混合し、例えばエポキシ基／カルボキシル基反応触媒の存在下で通常1～10時間程度加熱反応させればよい。エポキシ基／カルボキシル基反応触媒としては、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルフォスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルフォスフォニウムクロライド等の4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等を挙げることができる。また反応温度は、120～150℃程度が適当である。

【0028】（a-2）エポキシ樹脂と酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂：変性エポキシ樹脂（a-2）は、エポキシ樹脂と酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させてなる変性エポキシ樹脂である。

【0029】上記エポキシ樹脂としては、前記変性エポキシ樹脂（a-1）で述べたエポキシ樹脂をそのまま使用することができる。

【0030】上記酸無水基含有アクリル樹脂は、通常、重量平均分子量が3,000～50,000の範囲内、好ましくは5,000～20,000の範囲内、樹脂全酸価が3～300mg KOH/gの範囲内、好ましくは10～100mg KOH/gの範囲内のものである。該酸無水基含有アクリル樹脂の重量平均分子量が3,000未満であると硬化塗膜の加工性が不良となり、逆に50,000を越えると塗料の粘度が高くなるのでいずれも好ましくない。また、該酸無水基含有アクリル樹脂の樹脂酸価が3mg KOH/g未満であると得られる変性エポキシ樹脂のミネラルスピリットに対する溶解性が低下し、逆に300mg KOH/gを越えると塗料の粘度が高くなるのでいずれも好ましくない。

【0031】該酸無水基含有アクリル樹脂は、酸無水基を有するビニルモノマー及びその他のビニルモノマーを、前記変性エポキシ樹脂（a-1）の場合と同様の常法により共重合させることによって容易に得ることができる。

【0032】酸無水基を有するビニルモノマーとしては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸等を有するものが挙げられる。

【0033】その他のビニルモノマーとしては、例えば、前記変性エポキシ樹脂（a-1）で例示したカルボキシル基を有するビニルモノマー；水酸基を有するビニルモノマー；（メタ）アクリル酸エステル類；ビニルエーテル及びアリールエーテル；オレフィン系化合物及びジエン化合物；炭化水素環含有不飽和単量体；含窒素不飽和単量体；加水分解性アルコキシシリル基含有モノマー；エポキシ基含有モノマー等を挙げることができる。

【0034】本発明において、前記エポキシ樹脂及び上記酸無水基含有アクリル樹脂とを反応させて変性エポキシ樹脂（a-2）を得るには、該エポキシ樹脂及び該酸無水基含有アクリル樹脂を、エポキシ樹脂のエポキシ基と酸無水基含有アクリル樹脂の酸無水基との当量比が1：0.02～1：0.2の範囲内となる割合で混合し、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルフォスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルフォスフォニウムクロライド等の4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類等の触媒の存在下で通常1～10時間程度加熱反応させればよい。また反応温度は、120～150℃程度が適当である。

【0035】（a-3）エポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト重合又は共重合させてなる変性エポキシ樹脂：変性エポキシ樹脂（a-3）は、エポキシ樹脂に重合性不飽和モノマーをグラフト反応させてなる変性エポキシ樹脂である。

【0036】上記エポキシ樹脂としては、前記変性エポキシ樹脂（a-1）で述べたエポキシ樹脂をそのまま使用することができる。

【0037】本発明において変性エポキシ樹脂（a-3）を得るには、エポキシ樹脂100重量部に対して重合性不飽和モノマーを10～2,000重量部の範囲内となる割合で混合し、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシサイド等の重合開始剤、好ましくはグラフト化を効率良く進行させるためにベンゾイルパーオキシサイド等の過酸化係重合開始剤の存在下、60～150℃程度の範囲内で通常1～10時間程度加熱反応させればよい。

【0038】重合性不飽和モノマーとしては、例えば、前記変性エポキシ樹脂（a-1）及び（a-2）で例示した酸無水基を有するビニルモノマー；カルボキシル基

を有するビニルモノマー；水酸基を有するビニルモノマー；（メタ）アクリル酸エステル類；ビニルエーテル及びアリールエーテル；オレフィン系化合物及びジエン化合物；炭化水素環含有不飽和単量体；含窒素不飽和単量体；加水分解性アルコキシシリル基含有モノマー；エポキシ基含有モノマー等を挙げることができる。

変性エポキシ樹脂用硬化剤（B）：本発明に用いる変性エポキシ樹脂用硬化剤は、活性水素当量が150～300の範囲内である硬化剤である。

【0039】上記硬化剤としては、従来公知のエポキシ樹脂用硬化剤を使用することができ、具体的には、例えば、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン等の脂肪族ポリアミン類；該脂肪族ポリアミンのエポキシ樹脂アダクト物、ケチミン化物、ポリアミドアミン類、ポリアミド樹脂等を挙げることができる。この中でも、本発明においては、エポキシ樹脂用硬化剤として、例えば、「S8Q22」（ハリマ（株）社製、商品名）等のダイマー酸変性ポリアミド樹脂及び／又は、例えば、「G5B221」（ヘンケルジャパン（株）社製、商品名）等のケチミン化ダイマー酸変性ポリアミド樹脂を使用することが好ましい。該ケチミン化ダイマー酸変性ポリアミド樹脂では、ケチミン化率が80%以上、好ましくは90%以上であることが塗膜の伸び率や付着性の面から望ましい。

【0040】**石油系溶剤（C）**：本発明に用いる石油系溶剤としては、例えば、ミネラルスピリット、ナフサ、市販品としてソルベッソ100、150、200（エクソン化学社製）、スワゾール100、200、310（丸善石油化学社製）、Aソルベント（日本石油社製）等を挙げることができ、引火点が40℃以上の高引火点溶剤が好適に使用される。これらは単独でも2種以上併用してもよく、またこれらを主成分として他の溶剤を少*

アクリル酸	60部
スチレン	60部
エチルアクリレート	60部
イソブチルメタクリレート	720部
2-エチルヘキシルメタクリレート	300部
ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	96部

得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（a）の不揮発分濃度は61%、カルボキシル基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は約10,000、樹脂酸価は39mg KOH/gであった。

【0046】製造例2

加熱装置、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素ガス導入装置及び滴下ロートを備えた4ツ口フラスコにミネラル※

アクリル酸	60部
スチレン	36部
エチルアクリレート	60部

*量併用してもよい。他の溶剤としてはトルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤等を挙げることができる。

【0041】本発明の塗料組成物には、更に必要に応じて着色顔料、体質顔料、防食顔料等の顔料類；改質樹脂、増粘剤、分散剤等の塗料用添加剤等を配合することができる。

【0042】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、高引火点、高沸点、低公害性であるミネラルスピリットのような石油系溶剤に可溶な変性エポキシ樹脂を使用しているため、該溶剤により塗料化が出来、それ故塗装環境、塗装作業性がよく、更に旧塗膜の補修用として塗り重ねても旧塗膜を溶解もしくは膨潤させず、またシーリング材面に塗布した場合にも密着性、耐食性、耐衝撃性等に優れた塗膜が得られるなど、従来のエポキシ樹脂塗料では達成出来なかったような各種優れた塗膜性能を発揮することができる。

【0043】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。尚、各例における「部」及び「%」は、いずれも重量基準である。

【0044】製造例1

加熱装置、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素ガス導入装置及び滴下ロートを備えた4ツ口フラスコにミネラルスピリット704部を仕込み、窒素ガスを導入しながら加熱攪拌し、130℃になったところで下記混合物を3時間にわたって均一に滴下し、滴下後2時間熟成を行ない、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（a）を得た。

【0045】

※スピリット704部を仕込み、窒素ガスを導入しながら加熱攪拌し、130℃になったところで下記混合物を3時間にわたって均一に滴下し、滴下後2時間熟成を行ない、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（b）を得た。

【0047】

60部
36部
60部

11

イソブチルメタクリレート

2-エチルヘキシルメタクリレート

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

12

720部

300部

24部

96部

得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液 (b) の不揮発分濃度は61%、カルボキシル基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は約10,000、樹脂酸価は39 mg KOH/gであった。

【0048】製造例3

加熱装置、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素ガス導入*10

*装置及び滴下ロートを備えた4ツ口フラスコにミネラルスピリット704部を仕込み、窒素ガスを導入しながら加熱攪拌し、130℃になったところで下記混合物を3時間にわたって均一に滴下し、滴下後2時間熟成を行ない、酸無水基含有アクリル樹脂溶液 (c) を得た。

【0049】

無水マレイン酸

スチレン

メチルメタクリレート

t-ブチルメタクリレート

2-エチルヘキシルメタクリレート

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

60部

30部

60部

330部

720部

96部

得られた酸無水基含有アクリル樹脂溶液 (c) の不揮発分濃度は60%、酸無水基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は約10,000、樹脂酸価は57 mg KOH/gであった。

【0050】製造例4

反応容器に、「エビコート828EL」(油化シェルエポキシ(株)製品、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量187) 112.5部、「バーサダイム216」(ヘンケル白水(株)製品、商品名、ダイマー酸、酸価195 mg KOH/g) 37.5部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.03部を仕込み、窒素気流下で130℃に加熱し、約3時間反応を行ないエポキシエステル樹脂を得た。得られたエポキシエステル樹脂のエポキシ当量は323であった。次いで、前記製造例1で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液 (a) 250部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.06部を仕込み、120℃に加熱して約2時間反応を行ない、樹脂酸価が0.3 mg KOH/g以下になったところでミネラルスピリット100部を添加し、アクリル変性エポキシ樹脂溶液 (d) を得た。得られたアクリル変性エポキシ樹脂溶液 (d) の不揮発分濃度は61%、エポキシ当量は803 (固形分) であった。

【0051】製造例5

製造例4において、製造例1で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液 (a) の代わりに製造例2で得たカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液 (b) を使用する以外は製造例4と同様に行ない、不揮発分濃度61%、エポキシ当量815 (固形分) のアクリル変性エポキシ樹脂※

※溶液 (e) を得た。

【0052】製造例6

反応容器に、「エビコート828EL」240部、ノニルフェノール(三井東圧(株)製品、商品名、水酸基価250 mg KOH/g) 60部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.03部を仕込み、窒素気流下で150℃に加熱し、約2時間反応を行ないノニルフェノール変性エポキシ樹脂を得た。得られたノニルフェノール変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は281であった。次いで、得られたノニルフェノール変性エポキシ樹脂に前記製造例3で得た酸無水基含有アクリル樹脂溶液 (c) 333部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.1部を仕込み、120℃に加熱して約3時間反応を行ない、樹脂酸価が0.5 mg KOH/g以下になったところでミネラルスピリット200部を添加し、アクリル変性エポキシ樹脂溶液 (f) を得た。得られたアクリル変性エポキシ樹脂溶液 (f) の不揮発分濃度は60%、エポキシ当量は511 (固形分) であった。

【0053】製造例7

反応容器に、「エビコート828EL」90部及びミネラルスピリット120部を仕込み、窒素気流下で140℃に加熱し、下記混合物を3時間にわたって均一に滴下し、滴下後2時間熟成を行ない、その後ミネラルスピリット107部を添加し、アクリル変性エポキシ樹脂溶液 (g) を得た。得られたアクリル変性エポキシ樹脂溶液 (g) の不揮発分濃度は70%、エポキシ当量は1,270 (固形分) であった。

【0054】

スチレン

メチルメタクリレート

2-エチルヘキシルアクリレート

2-エチルヘキシルメタクリレート

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

50部

150部

120部

190部

30部

実施例1~12及び比較例1~2

★50★表1に示す配合で主剤及び硬化剤を調製し、硬化剤の活

性水素当量/主剤のエポキシ当量の比率が0.8となるように主剤及び硬化剤を混合してシーリング材用表面処理剤を得た。

【0055】下地板として10mm×8mm角の目地溝を有するフレキシブル板を作成し、下記(注1)に示す各種組成のシーリング材を目地溝に盛りつけてから、室温で3日間乾燥させた後、その部分へ実施例1～12及び比較例1～2で得たシーリング材用表面処理剤を120g/m²の塗布量で刷毛にて塗装した。これを2日間乾燥させた後に試験体全面に「アレスタン白」(関西ペイント(株)社製、商品名、アクリルウレタン樹脂塗料)をローラー塗り(塗布量:150g/m²×2回)して供試体とした。

【0056】表1における(注1)～(注6)は次の通りである。

【0057】(注1)A:「ハマタイトUH30」(横浜ゴム(株)社製、商品名、2液型ウレタンシーリング材)

B:「ハマタイトSC500」(横浜ゴム(株)社製、商品名、2液型ポリサルファイドシーリング材)

C:「ハマタイトスーパーII」(横浜ゴム(株)社製、商品名、2液型変性シリコンシーリング材)

D:「ハマタイトシリコン70」(横浜ゴム(株)社製、商品名、2液型シリコンシーリング材)

(注2)「Aソルベント」:日本石油(株)社製、商品名、石油系溶剤

(注3)「DMP-30」:シェル(株)社製、商品名、硬化促進剤

(注4)「BYK-053」:ビッケミージャパン(株)社製、商品名、消泡剤

(注5)「80%S8022」:ハリマ(株)社製、商品名、ポリアミド型硬化剤、活性水素当量190、樹脂固形分80%

(注6)「100%G5B221」:ヘンケルジャパン(株)社製、商品名、ケチミン化ポリアミド型硬化剤、活性水素当量220、樹脂固形分100%、ケチミン化率90%

以上の通り得られた実施例1～12及び比較例1～2の供試体を性能試験に供し評価した。結果を表1に併せて

示す。

【0058】表1における性能試験の評価方法は以下の通りである。

【0059】屋外暴露による耐汚染性:試験体を南面30度傾斜で6ヶ月間暴露し、暴露後の汚れ具合を下記の基準により目視にて評価した。

【0060】

◎:全く汚れが認められない、

○:僅かに汚れが認められる、

×:著しく汚れが認められる。

【0061】付着性:JIS K-5400の「クロスカットテープ法」の試験方法に準じて下記の基準により評価した。

【0062】

◎:全く剥れが認められない、

○:カッターの傷の塗膜の一部に剥れが認められる、

×:25%以上塗膜の剥れが認められる。

【0063】初期乾燥性:JIS K-5400の「乾燥時間・硬化時間」の試験方法に準じて24時間後の指触乾燥性を下記の基準により評価した。

【0064】

◎:全くタック感が認められない、

○:僅かにタック感が認められる、

×:粘着性が著しい。

【0065】上塗り仕上がり性:JIS K-5400の「上塗り適合性」の試験方法に準じて下記の基準により目視にて評価した。

【0066】

○:良好、

×:チヂミが認められる。

【0067】温冷繰り返し試験:JIS A-6909の「温冷繰り返し作用による抵抗性の試験方法」に準じて10サイクル後の塗面状態を下記の基準により目視にて評価した。

【0068】

○:全く異常なし、

×:ワレ、ハガレが認められる。

【0069】

【表1】

表 1

				実施例						
				1	2	3	4	5	6	7
シーリング材組成 (注1)				D	D	D	D	D	D	A
配 合	主 剤	成分 (A)	溶液 (c) (製造例3)	98	98	100	86	98	98	
			溶液 (d) (製造例4)							
			溶液 (e) (製造例5)							
			溶液 (f) (製造例6)							
			溶液 (g) (製造例7)							
			エピコート828EL							
	成分 (C)	Aソルベント (注2)	22	22	20	34	22	22	22	
		その他成分	DMP-30 (注3)	1	1	1	1	1	1	1
			BYK-053 (注4)	1	1	1	1	1	1	1
	硬 化 剤	成分 (B)	80%88022 (注5)	14	14	22	9			14
		100%G5B221 (注6)					16	15		
硬 化 剤	成分 (C)	Aソルベント (注2)	10	11	2	13	8	8	10	
	成分 (B) の活性水素当量/成分 (A) のエポキシ当量			0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
評 価	屋外暴露による耐汚染性			○	○	○	○	○	○	◎
	付着性			○	◎	◎	◎	○	◎	◎
	初期乾燥性			○	○	○	○	◎	◎	○
	上塗り仕上がり性			○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	面外張り差し試験			○	○	○	○	○	○	○

【0070】

* * 【表2】

表 1 (続 き)

				実施例					比較例	
				8	9	10	11	12	1	2
シーリング材組成 (注1)				B	C	A	B	C	D	D
配 合	主 剤	成分 (A)	溶液 (c) (製造例3)	98	98	98	98	98	100	100
			溶液 (d) (製造例4)							
			溶液 (e) (製造例5)							
			溶液 (f) (製造例6)							
			溶液 (g) (製造例7)							
			エピコート828EL							
	硬 化 剤	成分 (C)	Aソルベント (注2)	22	22	22	22	22	22	20
		その他成分	DMP-30 (注3)	1	1	1	1	1		1
			BYK-053 (注4)	1	1	1	1	1	1	1
	硬 化 剤	成分 (B)	80%88022 (注5) 100%G5B221 (注6)	14	14	14	14	14		100
成分 (C)		Aソルベント (注2)	10	10	10	11	11			
成分 (B) の活性水素当量 / 成分 (A) のエポキシ当量				0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
評 価	屋外暴露による耐汚染性			◎	○	◎	◎	○	×	×
	付着性			◎	◎	◎	◎	◎	×	×
	初期乾燥性			◎	○	○	◎	○	×	○
	上塗り仕上がり性			○	○	○	○	○	×	○
	面外張り差し試験			○	○	○	○	○	×	×